

**DIELECTRIC LAYER-FORMING RESIN COMPOSITION AND DIELECTRIC LAYER-FORMING FILM**

**Patent number:** JP11035780  
**Publication date:** 1999-02-09  
**Inventor:** TOMITA KOJI  
**Applicant:** SOKEN KAGAKU KK  
**Classification:**  
- **International:** C08J5/18; C08K3/00; C08L33/10; C08J5/18;  
C08K3/00; C08L33/00; (IPC1-7): C08L33/10; C08J5/18;  
C08K3/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19970203929 19970715  
**Priority number(s):** JP19970203929 19970715

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP11035780**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a technique capable of simply forming a dielectric layer having a uniform thickness by attaching a dielectric layer-forming resin composition at a desired part of another base material and calcining the resin composition without causing the problem of carbon residue. **SOLUTION:** This dielectric layer-forming resin composition comprises 100 pts.wt. resin having a weight average molecular weight of 20,000-1,000,000 and a glass transition temperature of not higher than 15 deg.C to be obtained by copolymerizing 80-100 wt.% 1-12C methacrylic acid ester and 0-20 wt.% other monomers copolymerizable therewith and 100-500 pts.wt. dielectric inorganic powder. A dielectric layer-forming film is obtained by stretching this composition on a flexible film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平11-35780

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51) Int. C l.<sup>6</sup>  
 C 08 L 33/10  
 C 08 J 5/18 C E Y  
 C 08 K 3/00

F I  
 C 08 L 33/10  
 C 08 J 5/18 C E Y  
 C 08 K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 5

F D

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-203929  
 (22) 出願日 平成9年(1997)7月15日

(71) 出願人 000202350  
 総研化学株式会社  
 東京都豊島区高田3丁目29番5号  
 (72) 発明者 富田 幸二  
 埼玉県狭山市上広瀬130 総研化学株式会  
 社内  
 (74) 代理人 弁理士 小野 信夫

## (54)【発明の名称】誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体層形成用フィルム

## (57)【要約】

【課題】 他の基材の所望の部位に、貼付することができ、焼成することにより均一の厚さの誘電体層を簡単に形成することができ、しかも、残炭の問題などが生じない技術を提供すること。

【解決手段】 C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>のメタアクリル酸エステル80～100重量%と、これと共に重合可能な他のモノマー0～20重量%を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が2万から100万であり、そのガラス転移点温度が15℃以下である樹脂100重量部に対し、誘電性無機質粉末100～500重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物およびこれを可撓性フィルム上に延展した誘電体層形成用フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $C_1 \sim C_{12}$  のメタアクリル酸エステル 80 ~ 100 重量% と、これと共に重合可能な他のモノマー 0 ~ 20 重量% を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が 2 万から 100 万であり、そのガラス転移点温度が 15 ℃ 以下である樹脂 100 重量部に対し、誘電性無機質粉末 100 ~ 500 重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物。

【請求項2】 60 ℃ 以上の温度で接着性を示すものである請求項第1項記載の誘電体層形成用樹脂組成物。

【請求項3】  $C_1 \sim C_{12}$  のメタアクリル酸エステル 80 ~ 100 重量% と、これと共に重合可能な他のモノマー 0 ~ 20 重量% を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が 2 万から 100 万であり、そのガラス転移点温度が 15 ℃ 以下である樹脂 100 重量部に対し、誘電性無機質粉末 100 ~ 500 重量部を加えてなる組成物を、可撓性フィルム上に延展したことを特徴とする誘電体層形成用フィルム。

【請求項4】 60 ℃ 以上の温度で接着性を示すものである請求項第3項記載の誘電体層形成用フィルム。

【請求項5】 可撓性フィルムが剥離処理したものである請求項第3項または第4項記載の誘電体層形成用フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、誘電体層形成用樹脂組成物およびこれを利用した誘電体層形成用フィルムに関し、更に詳細には、優れた粘着性と高い柔軟性を有する誘電体層形成用樹脂組成物およびこの樹脂組成物を用い、多くの材料の上に貼付することができ、焼成することにより均一の厚さの誘電体層を形成することのできる誘電体層形成用フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、基板上に誘電体層を形成する方法としては、誘電性無機質粉体を必要によりバインダーと混合した後、スクリーン印刷等の手法により塗布、焼成する方法が知られている。しかし、この方法では、塗工厚の精度が悪く、結果的に誘電体層の膜厚もばらつくという欠点があった。更に、この方法は、印刷、焼成という工程を経るため、工程が長くなるという欠点があった。

【0003】 一方、セラミック粉末、有機バインダ、溶剤、可塑剤等からなるスラリーをドクターブレード法等によりグリーンシートに成型し、焼成してセラミック板(層)を形成する方法も知られている(特開昭62-230664号、特開昭62-283858号等)。しかし、このグリーンシートは、製造に当たって溶剤の除去等の工程が必要である上、その柔軟性の上で十分といえない問題があった。

【0004】 また、グリーンシートのセラミック等の無

機質層の形成に有機バインダを用いた場合は、有機バインダに起因する炭素分(以下、「残炭」という)が多いと形成層の機能に影響を与えるため、極力残炭を少なくさせる必要もあり、有機バインダの選択にも困難性があった。

【0005】 更に、根本的な問題として、グリーンシートには接着性がないため、他の基材上にセラミック層を形成させるためには、何らかの手段で固定化しなければならないという問題があった。

## 10 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、他の基材の所望の部位に、簡単な手法で、均一な厚さの誘電性無機質層を形成することができ、しかも、残炭の問題などが生じない技術の提供をその課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、広い面積に均一な厚さの誘電体層を形成する手段について検討を行っていたところ、いわゆる両面接着テープ形成の技術を利用し、その接着剤層中に誘電性無機質粉末を配合することにより、塗布やグリーンシートによるよりも遙かに均一性の高い層が得られることを見出した。更に、接着剤層で用いる樹脂の組成を工夫することにより、接着層の接着性、柔軟性や誘電セラミック層中の残炭の問題も解決でき、焼成により極めて優れた無機質層が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0008】 すなわち本発明は、 $C_1 \sim C_{12}$  のメタアクリル酸エステル 80 ~ 100 重量% と、これと共に重合可能な他のモノマー 0 ~ 20 重量% を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が 2 万から 100 万であり、そのガラス転移点温度が 15 ℃ 以下である樹脂 100 重量部に対し、誘電性無機質粉末 100 ~ 500 重量部を加えたことを特徴とする誘電体層形成用樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、剥離処理した可撓性フィルム上に上記樹脂組成物を延展した誘電体層形成用フィルムを提供するものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】 本発明の、誘電体層形成用樹脂組成物(以下、「本発明組成物」という)は、(1)  $C_1 \sim C_{12}$  のメタアクリル酸エステル(以下、「メタアクリル酸エステル」という) 80 ~ 100 重量% と、これと共に重合可能な他のモノマー 0 ~ 20 重量% を共重合させることにより得られ、重量平均分子量が 2 万から 100 万であり、そのガラス転移点温度が 15 ℃ 以下である樹脂と、(2) 誘電性無機質粉末から調製される。

【0010】 (1) の樹脂は、80 ~ 100 重量% のメタアクリル酸エステルと、0 ~ 20 重量% の共重合可能な他のモノマーを共重合させることにより得られる。使用されるメタアクリル酸エステルの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチ

ルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等が挙げられ、また、使用される他のモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アリルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0011】また、(2)の誘電体無機質粉末としては、 $PbO$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などを含有する低融点ガラス、セラミック等の粉末が挙げられ、一般的なその粒径は、1~100  $\mu m$ 程度の範囲である。

【0012】本発明で使用する(1)の樹脂は、優れた接着性と高い柔軟性を有するものであり、重量平均分子量が2万から100万で、そのガラス転移点温度が15°C以下であることが必要である。このためには、上記のメタアクリル酸エステルと他のモノマーは、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイドの様な有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルの様なアゾ系重合開始剤を用いたラジカル重合反応により重合されることが望ましく、特に溶液重合法で重合されたものであることが好ましい。

【0013】本発明組成物の調製は、100重量部の樹脂(1)に対し、100~500重量部の誘電無機質粉末(2)を加え、必要により他の任意成分を加えた後均一に混合することにより行われる。任意成分としては、DBPやDOP等の可塑剤が例示されるが、一般的に可塑剤の添加は少ないことがより好ましい。

【0014】得られた本発明組成物は、樹脂成分に比べ相対的に多量の無機質粉末を含有するにも拘わらず、一定の接着性を保持する。すなわち、室温ではほとんど接着性は示さないものの、この組成物を60°C以上、好ましくは80°C以上に加熱すると接着性を示すようになる。そして、この性質は、当該組成物を利用した後記シートは常温で基板上に接着しないが、一定以上の温度を有するローラー等で圧力を加えることにより接着性が出、転写されることを意味するので、接着時のふくれ、うきや、誤所への接着などがなくなり、作業性を上げることが可能となる。

【0015】かくして得られた本発明組成物は、更に可撓性フィルム上に延展され、誘電体層形成用フィルム(以下、「誘電体形成フィルム」という)が得られる。可撓性フィルムとしては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等可撓性高分子のシート、テープ等が利用でき、特に利用性の面からは、剥離処理したものであることが好ましい。また延展は、すでに公知の方法により行われ、その膜厚は目的とする誘電体層によって定められる。

【0016】このようにして得られる本発明の誘電体形成フィルムは、高い柔軟性を持つことにより巻き取り時のフィルムのひび割れやスリット時にカット部分のバリ

の発生を防止することができる。また、前記したように、60°C以上、好ましくは80°C以上において優れた接着性を有するため、通常は不必要的部分に接着することなく、熱をかけることにより必要な部分に接着固定することが可能となる。

【0017】次に、本発明の誘電体形成フィルムを用いた誘電体層の形成方法について説明する。誘電体層を形成するに当たっては、まず、形成しようとする基板上の特定箇所を清浄とし、ここに所定の形状とした誘電体形成フィルムをあて、必要な熱を加え接着させる。所定の形状にするための手段としては、切断や、型抜き等の方法が挙げられる。また、ほとんどとのままの誘電体形成フィルムを用い、広い面積にわたって誘電体層を形成できることはいうまでもない。

【0018】次に誘電体形成フィルム上の可撓性フィルムを除去し、焼成する。焼成温度は、含まれる誘電体粉末によって相違するが、一般には500~700°C程度である。また、焼成時間も含まれる誘電体粉末や使用する基板によって異なるが、2.0分~1時間程度とすればよい。

【0019】斯くすることにより、基板上に所望の形状の均一な誘電体層層を形成させることができる。

#### 【0020】

**【作用】**本発明の誘電体形成フィルムは、前記樹脂(2)が多量の誘電無機質粉末を配合しても、優れた粘着性と高い柔軟性を有し、かつ焼成した後の残炭も少ないとの性質を利用したものである。そして、両面粘着テープの粘着剤層のように構成されるため、ピンホールができるにくい他、広い範囲にわたって塗布やグリーンシートによるよりも遙かに均一性の良い誘電体層の形成が可能となったものである。

#### 【0021】

**【発明の効果】**本発明の誘電体形成フィルムは、誘電性無機質粉末を含む層が広い範囲にわたって均一であり、しかも一定の温度以上では、接着性を有するものであって、これを利用することにより広い面積であっても、また平面以外の場所であっても容易に誘電体層を形成することができる。また、それのみならず、容易に所定の形状に切断、貼付することができ、任意の部分に任意の形状の誘電体層を形成することも可能である。

【0022】このような誘電体形成フィルムの特徴は、一般に使用されているグリーンシートと比べればより明確である。すなわち、本発明の誘電体形成フィルムは乾燥が短時間で済むため、大量生産が可能となり、またコストの引き下げも可能となる。また、ドクターブレード等を用いるグリーンシートと比べ、膜厚設定が可能であり、容易に膜厚を一定にすることができる。更に、短時間でシート化できるため、工程を短くすることができ、この面でもコストを低減することができる。更にまた、グリーンシートでは比重が大きい粉末を用い

た場合などには層分離が起きやすいが、本発明の誘電体形成フィルムではこのような問題はない。

**【0023】**如上のように、本発明の誘電体形成フィルムはグリーンシートに比べて種々の利点を有し、しかもグリーンシートにはない接着性を有するため、壁掛け大型ディスプレイ表示用等に開発が進められているプラズマディスプレイ(PDP)の誘電体ガラス層などを精度良く、かつ低成本で製造する方法として大いに期待がもてるものである。また、それのみならず、各種の回路において、簡単に誘電体層を構成させる方法として有利なものといえる。

#### 【0024】

**【実施例】**次に実施例、合成例および試験例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

#### 【0025】合成例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素導入管を備えた反応装置に2-エチルヘキシルメタクリレート100部、トルエン80部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分50%に調整し、粘度7000cP、Tg-10℃、重量平均分子量15万の重合体溶液を得た。

#### 【0026】合成例 2

合成例1と同じ装置に、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート50部、トルエン100部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、固形分50%、粘度5000cP、Tg5℃、重量平均分子量12万の重合体溶液を得た。

#### 【0027】合成例 3

合成例1と同じ装置に2-エチルヘキシルメタクリレート20部、n-ブチルメタクリレート80部、トルエン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中、70℃で8時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分45%、粘度3200cP、Tg14℃、重量平均分子量14万の重合体溶液を得た。

#### 【0028】合成例 4

合成例1と同じ装置にラウリルメタクリレート50部とn-ブチルメタクリレート50部、トルエン75部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分50%に調整し、粘度9000cP、Tg-7℃、重量平均分子量18万の重合体溶液を得た。

#### 【0029】合成例 5

合成例1と同じ装置にi-ブチルメタクリレート100部、トルエン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニ

トリル0.5部加え、窒素ガス気流中、70℃で8時間重合反応を行った。反応を終了し、固形分45%、粘度5300cP、Tg50℃、重量平均分子量15万の重合体溶液を得た。

#### 【0030】合成例 6

合成例1と同じ装置にi-ブチルメタクリレート50部、n-ブチルメタクリレート50部、トルエン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ、固形分45%、粘度4800cP、Tg35℃、重量平均分子量15万の重合体溶液を得た。

#### 【0031】合成例 7

合成例1と同じ装置に2-エチルヘキシルメタクリレート50部、i-ブチルメタクリレート50部、トルエン80部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え、窒素ガス気流中、70℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分45%、粘度4200cP、Tg18℃、重量平均分子量12万の重合体溶液を得た。

#### 【0032】合成例 8

合成例1と同じ装置にメチルメタクリレート50部、ブチルメタクリレート50部、トルエン120部を仕込み、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を加え、窒素ガス気流中、75℃にて8時間重合反応を行った。反応を終了させ固形分45%、粘度10200cP、重量平均分子量15万、Tg-25℃の重合体溶液を得た。

#### 【0033】実施例 1

合成例1で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末(PbOの組成比が7.5%程度)300部加え、混合して誘電体層形成用樹脂組成物を調製した。この組成物をシリコンコートされた7.5μポリエステルフィルムに、乾燥後の厚さが30μとなる様に塗布し、加熱乾燥後、シリコンコートされた2.5μポリエステルフィルムにて誘電体フィルムを作成した。

#### 【0034】実施例 2

合成例2で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを作成した。

#### 【0035】実施例 3

合成例3で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0036】実施例 4

合成例4で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0037】比較例 1

合成例5で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成

用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0038】比較例 2

合成例6で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0039】比較例 3

合成例7で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0040】比較例 4

合成例8で得た重合体100部に誘電性ガラス粉末300部を加える以外は実施例1と同様にして誘電体層形成用樹脂組成物および誘電体フィルムを得た。

#### 【0041】試験例

性能試験：実施例1～4および比較例1～4で調製した誘電体フィルムについて、下記方法によりその接着性、柔軟性および焼成後の外観を調べた。この結果は、表1の通りである。

#### 【0042】[接着性試験] 誘電体フィルムを50×\*

##### 評価基準：

##### 評価 状況

- フィルムに伸びがあり強じんである。
- △ フィルムの伸びは少ないが、180℃折り曲げても割れない。
- × フィルムの伸びがなく、180℃折り曲げた時に割れる。

【0046】[焼成試験] 誘電体フィルムをガラス基板に接着し、ポリエステルフィルムを貼した後パネルを電気炉にて550℃×30分焼成した。焼成後のガラス基板（誘電ガラス層）の外観の変化を目視にて確認し、下記評価基準により評価した。

#### 【0047】評価基準：

※30 【表1】

誘電体フィルム	評価		
	接着性	柔軟性	外観
実施例1で得たもの	○	○	○
実施例2で得たもの	△	○	○
実施例3で得たもの	△	△	○
実施例4で得たもの	○	○	△
比較例1で得たもの	×	×	○
比較例2で得たもの	×	×	○
比較例3で得たもの	×	△	○
比較例4で得たもの	○	○	×

【0049】表1から明らかなように、本発明の誘電体フィルムは、接着性と実用上問題のない柔軟性を有し、また焼成後においても、ほとんど外観に影響を与えるこ

とがなかった。

以上

\*100mmに切断し、ヒートラミネーターのロール温度100℃、ロール圧力0.5kgf/cm<sup>2</sup>、ロール速度1000mm/minに設定し、フィルムと100℃に加熱したガラス基板をヒートラミネーターにて接着した。

次いでその接着面積を確認し、下記基準により評価した。なお、ロール圧力の0.5kgf/cm<sup>2</sup>は通常の接着圧力よりかなり弱い圧力である。

#### 【0043】評価基準：

##### 評価 状況

- 接着面積が80%以上である。
- △ 接着面積が60%以上80%未満である。
- × 接着面積が60%未満である。

【0044】[柔軟性試験] 誘電体フィルムを20×100mmに切断し、引張り試験機にて、両末端を300mm/minで引張り、フィルムの伸び具合を目視にて確認した。また、誘電体フィルムを180°折り曲げて、フィルムの強度を確認した。これらの状態を総合し、下記基準により柔軟性を評価した。

#### 【0045】

##### ※評価 状況

- 誘電ガラス層が透明である。
- △ 誘電ガラス層が多少透明性が悪い。
- × 誘電ガラス層が黒ずんでいる。

#### 【0048】[結果]